



Espacenet

## Bibliographic data: CN 101142162 (A)

### Process for the preparation of a dicarboxylic acid

**Publication date:** 2008-03-12

**Inventor(s):** EIT DRENT [NL]; RENE ERNST [NL]; WABE JAGER WILLEM [NL]; ALIDA KROM CORNELIA [NL] +

**Applicant(s):** SHELL INT RESEARCH [NL] +

**Classification:**

- international: B01J31/24; C07C51/14; C07C55/02; C07C55/14; C07C57/03; C07F9/50
- European: B01J31/24; C07C51/14; C07C51/14; C07C51/14

**Application number:** CN20068008589 20060210

**Priority number(s):** EP20050101023 20050211

**Also published as:**

- WO 2006084892 (A2)
- WO 2006084892 (A3)
- US 2008269459 (A1)

**Abstract not available for CN 101142162 (A)**

**Abstract of corresponding document: WO 2006084892 (A2)**

A process for the preparation of a saturated dicarboxylic acid, comprising the steps of (a) contacting a conjugated diene with carbon monoxide and water to obtain a mixture containing an ethylenically unsaturated acid product and one or more reversible adducts of the conjugated diene and the ethylenically unsaturated acid; and (b) reacting the ethylenically unsaturated acid product further with carbon monoxide and water to obtain the dicarboxylic acid, wherein step (a) and (b) are performed in the presence of a catalyst system including a source of palladium, a source of an anion and a bidentate phosphine ligand, and wherein in step (a) the water concentration is maintained at a range of from 0.001 to less than 3% by weight of water, calculated on the overall weight of the liquid reaction medium, and wherein in step (b) the water concentration is maintained at a range of from 3% to 50% by weight of water, calculated on the overall weight of the liquid reaction medium.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22; 93p

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680008589.3

[51] Int. Cl.

C07C 51/14 (2006.01)

C07C 57/03 (2006.01)

C07C 55/02 (2006.01)

C07F 9/50 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

B01J 31/24 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 3 月 12 日

[11] 公开号 CN 101142162A

[22] 申请日 2006.2.10

[21] 申请号 200680008589.3

[30] 优先权

[32] 2005.2.11 [33] EP [31] 05101023.9

[86] 国际申请 PCT/EP2006/050826 2006.2.10

[87] 国际公布 WO2006/084892 英 2006.8.17

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.17

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 艾特·迪伦特 芮内·恩斯特

威廉·伟伯·杰格

科妮莉亚·艾莉达·克罗姆

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

二羧酸的制备方法

[57] 摘要

一种制备饱和二羧酸的方法，包括如下步骤：

(a) 使共轭二烯与一氧化碳和水接触，从而得到包含烯属不饱和酸产品和共轭二烯与烯属不饱和酸的一种或多种可逆加合物的混合物；和 (b) 使烯属不饱和酸产品进一步与一氧化碳和水反应以得到二羧酸，其中步骤 (a) 和 (b) 在包含钨源、阴离子源和双齿膦配体的催化剂体系的存在下实施，和其中在步骤 (a) 中使水的浓度保持为 0.001wt% 至小于 3wt% 的水，以液体反应介质的总重量计，和其中在步骤 (b) 中使水的浓度保持为 3 - 50wt% 的水，以液体反应介质的总重量计。

1. 一种制备二羧酸的方法, 包括如下步骤:

(a) 使共轭二烯与一氧化碳和水接触, 从而得到包含烯属不饱和酸产品和由共轭二烯与烯属不饱和酸形成的可逆加合物的混合物; 和

(b) 使烯属不饱和酸产品与一氧化碳和水进一步反应以得到二羧酸;

其中步骤(a)和(b)在包含钨源、阴离子源和双齿膦配体的催化剂体系的存在下实施, 和其中在步骤(a)中使水的浓度保持为 0.001wt% 至小于 3wt%的水, 以液体反应介质的总重量计, 和其中在步骤(b)中使水的浓度保持为 3-50wt%的水, 以液体反应介质的总重量计。

2. 权利要求1的方法, 其中实施步骤(a)直到至少 99.99%的共轭二烯发生转化, 和其中使所得到的包含烯属不饱和酸的混合物直接进行步骤(b)。

3. 权利要求1的方法, 其中实施步骤(a)直到至多 99%的共轭二烯发生转化, 和其中步骤(a)之后是步骤(a1), 用来脱除共轭二烯和在步骤(a)中形成的共轭二烯与烯属不饱和酸的可逆二烯加合物, 并使贫含共轭二烯和可逆二烯加合物的混合物进行步骤(b)。

4. 权利要求1-3任一项的方法, 还包括步骤(c)从步骤(b)中得到的反应混合物中分离出饱和二羧酸产品, 从而得到包含至少部分催化剂的馏分, 和将步骤(c)中得到的包含至少部分催化剂的馏分循环回步骤(a)。

5. 权利要求4的方法, 其中在循环回步骤(a)之前从催化剂馏分中脱除水。

6. 权利要求3-6任一项的方法, 其中将从步骤(a)中得到的反应混合物中脱除的共轭二烯和可逆二烯加合物循环回步骤(a)。

7. 权利要求1-6任一项的方法, 其中共轭二烯为 1, 3-丁二烯。

8. 权利要求1-7任一项的方法, 其中将步骤(a)的烯属不饱和酸产品用作所述方法的溶剂。

9. 权利要求 1-8 任一项的方法, 其中应用通式为  $R^1R^2P-R-PR^3R^4$  的双齿二磷配体, 其中配体 R 表示二价有机桥联基团, 和  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  每一个均表示通过叔碳原子与磷原子相连的有机基团。

10. 权利要求 1-9 任一项的方法, 其中步骤 (a) 和 (b) 连续实施。

11. 权利要求 1-10 任一项的方法, 其中以液体反应介质的总量计, 催化剂体系在步骤 (a) 中的存在量为至少 20 ppm。

12. 权利要求 1-11 任一项的方法, 还包括纯化二羧酸的步骤。

13. 权利要求 1-12 任一项的方法, 还包括如下步骤:

(i) 转化二羧酸为其二酰氯, 和

(ii) 使二羧酸二酰氯与二胺化合物反应从而得到交替的共低聚物或共聚物。

## 二羧酸的制备方法

### 技术领域

本发明提供一种通过共轭二烯的羰基化而制备二羧酸的方法。

### 背景技术

共轭二烯的羰基化反应在本领域中是公知的。在本说明书中，术语羰基化指在一氧化碳和水存在下在过渡金属络合物的催化作用下共轭二烯的反应，如例如在 W004/103948 中所述。

在 W004/103948 中，公开了由 1,3-丁二烯或 1,3-丁二烯与烯烃产品的混合物在二段反应中制备己二酸的方法。在所公开方法的第一段中，在包含钨化合物、阴离子源和作为双齿二磷配体的 1,2-双(二叔丁基膦基甲基)苯的羰基化催化剂存在下使 1,3-丁二烯与一氧化碳和水反应几个小时，直到基本上所有的 1,3-丁二烯均已转化。在第二步中，向得到的含戊烯酸产品和催化剂的混合物中加入额外的水和一氧化碳，并且持续反应直到至少部分戊烯酸产品被转化为己二酸。但已经发现两个反应步骤均不是很快，这使得该方法不太适合工业应用。

因此，仍需提供在两个羰基化步骤中均具有高转化率的制备饱和二羧酸的方法，从而使该方法适合于工业应用。

现在已经发现以上确定的由共轭二烯制备饱和二羧酸产品的方法可以按如下所述非常有效地实施，使其特别适合于作为半连续或连续的工业规模方法。

### 发明内容

因此，本发明提供一种制备二羧酸的方法，包括如下步骤：

- (a) 使共轭二烯与一氧化碳和水接触，从而得到包含烯属不饱和酸产品和由共轭二烯与烯属不饱和酸形成的可逆加合物的混合物；和
- (b) 使烯属不饱和酸与一氧化碳和水反应以得到二羧酸；

其中步骤(a)和(b)在包含钨源、阴离子源和双齿膦配体的催化剂

体系的存在下实施,和其中在步骤(a)中使水的浓度保持为 0.001wt% 至小于 3wt%的水,以液体反应介质的总重量计,和其中在步骤(b)中使水的浓度保持为 3-50wt%的水,以液体反应介质的总重量计。

#### 具体实施方式

本申请人发现本方法允许通过烯属不饱和酸中间体将共轭二烯转化为二羧酸,优选为饱和二羧酸。在本说明书上下文内,取决于所应用的共轭二烯的结构,术语"二羧酸"和"烯属不饱和酸"可以分别描述单个化合物或其异构体的混合物。当 1,3-丁二烯作为共轭二烯时,术语烯属不饱和酸指 2-戊烯酸、3-戊烯酸和 4-戊烯酸及它们的混合物,而术语"二羧酸"指己二酸及其异构体如 2-甲基-戊二酸。

发现如果反应步骤(a)和(b)在极性非常不同(具体由水的浓度确定)的反应介质中实施时,这些反应步骤中的每一个均会加速,从而加快了总反应速率。具体发现,当以一定方式选择共反应剂水的浓度以使在反应步骤(a)中仅有少量水连续存在形成非极性反应介质而在步骤(b)中存在大量水形成更强极性的介质时,则可以进一步加快总反应速率。这些条件的组合导致在各羧基化步骤中令人惊奇的高反应速度。因此,本反应优选在两个反应步骤中应用相同的催化剂体系。在步骤(a)中,在以液体反应介质的总重量计 0.001 至少于 3wt%的水存在时,使共轭二烯与一氧化碳接触,以得到含烯属不饱和酸产品和共轭二烯与烯属不饱和酸的一种或多种可逆加合物的混合物。

随后,在步骤(b)中,当以液体反应介质的总重量计 3-50wt%的水存在时,使在步骤(a)中得到的混合物与一氧化碳接触。

催化剂可以优选地从步骤(b)循环回步骤(a),条件是在循环回步骤(a)之前从催化剂中脱除多余的水,或者替代地可以从步骤(a)循环回步骤(a)和从步骤(b)循环回步骤(b),从而有利地避免了水脱除步骤。

在步骤(a)中,原料中共轭二烯与水的比率(v/v)可以在很宽的范围内变化并且合适地为 1:0.0001 至 1:500。但是,发现为提供更高反应物浓度并因此增加反应速率而在步骤(a)中向反应介质中加入水却

具有相反的效果,即增加水的浓度会造成反应速率急剧下降。因此在步骤(a)中,按反应物的总重量计算,优选在反应器中存在少于 5wt% 的水,仍更优选少于 3wt%的水,仍更优选少于 1wt%的水,再次更优选少于 0.15wt%的水,和最优选少于 0.01wt%的水(w/w)。再次更优选地,这些水浓度仅连续地存在,特别是当反应以半间歇或连续过程而实施时。水浓度可以用任何合适的方法来确定,例如用卡尔-费歇尔滴定法来确定。同样已经发现,反应混合物的反应速度可以通过其它方式例如加入非极性溶剂如甲苯来影响。在这一点处,部分所得到的包含与烯属不饱和酸混合的催化剂的混合物可以循环回步骤(a),从而在低的水浓度下保持循环。

在步骤(b)中,使步骤(a)中得到的混合物再次用一氧化碳充压,并将更多的水作为羰基化反应的反应物而加入,在加入一氧化碳和水的条件下使在步骤(a)中形成的不饱和酸产品转化成二羧酸。

发现如果与步骤(a)相反,将介质的极性逆转为高极性介质,则烯属不饱和羧酸转化为二羧酸的反应将以加快的速率进行。因此在整个步骤(b)中,水的浓度比步骤(a)要高。因此,本发明涉及一种方法,其中在步骤(b)中,以整个液体反应介质的量为基准,使反应介质中水的浓度保持为 3-50%,优选为 4-30%,更优选为 5-25%,和最优选为 5-10%(w/w)。

步骤(b)优选按半间歇或连续过程来实施,并且更优选步骤(a)和(b)均连续进行。

在本方法的步骤(a)中,发现共轭二烯具有与反应混合物中存在的任意羧酸可逆地形成烯丙基类烯基酯的倾向,特别是在羰基化催化剂的催化作用下。

取决于反应条件,这些烯基酯可能会大量形成。

不希望被任何特定理论所束缚,相信由共轭二烯和烯属不饱和酸形成所述酯的过程是由羰基化催化剂催化的平衡反应,虽然该反应以相对较低的速率进行。存在高浓度二烯以及烯属不饱和酸的量增加有利于酯的形成。当没有催化剂存在时,平衡反应将会变得非常缓慢,

从而有效地使平衡冻结。

因为烯基酯可以被复原为共轭二烯和烯属不饱和酸，在本说明书的全文中它们被称为"可逆二烯加合物"。发现在没有羰基化催化剂存在时这些"可逆二烯加合物"相当稳定。当共轭二烯为1,3-丁二烯时，"可逆二烯加合物"为与反应混合物中存在的任意合适羧酸的丁烯基酯，因此主要为2-、3-和4-戊烯酸的丁烯基酯及其混合物。很明显，混合物中存在的其它酸也可以与共轭二烯反应，并因此也可以形成可逆的二烯加合物。

在本方法的一个优选实施方案中，不使本方法的步骤(a)进行到共轭二烯和其可逆加合物的完全转化，而是以共轭二烯的进料量计，只实施到共轭二烯的转化率为99.95%。然后优选在附加步骤(a1)中，从反应混合物中脱除共轭二烯和可逆加合物。

不希望被任何特定理论所束缚，相信这是由于存在未反应二烯和在高二烯浓度下形成的可逆酯加合物的缘故，所述可逆酯加合物在钌羰基化催化剂的催化作用下仅慢慢地复原为与其处于平衡状态的共轭二烯和酸。因此，总反应速率将更强地依赖于可逆酯复原为共轭二烯的速度。但只有当基本上所有共轭二烯均已经转化时，步骤(b)才会获得高的初始羰基化速率。

当羰基化1,3-丁二烯时，以相对于进料1,3-丁二烯的摩尔数转化的1,3-丁二烯的摩尔数为基准，优选使步骤(a)进行到99%的转化率。仍更优选地，使步骤(a)进行到95%的转化率，再次更优选进行到85%的转化率，再次更优选进行到65%的转化率，并且仍更优选地，使步骤(a)进行到30-60%的转化率。然后在过程步骤(a1)中，优选将共轭二烯和可逆二烯加合物从在步骤(a)中得到的反应介质中脱除。

在步骤(a1)中，从反应器中脱除一氧化碳、共轭二烯和可逆的酯产品，而至少部分烯属不饱和酸产品和催化剂体系保留在反应器中。

在步骤(a1)中脱除可逆二烯加合物可以包括剩余可逆二烯加合物的原位转化、通过汽提脱除共轭二烯、或者替代地通过精馏操作脱除可逆的二烯加合物。原位转化优选以如下方式来实现：如果共轭二烯



在环境压力下为气相或具有较低的沸点，例如为 1,3-丁二烯时，则使步骤(a)中得到的反应混合物接近大气压，然后在气流下从反应混合物中汽提出共轭二烯，所述气流优选包含一氧化碳以为催化剂提供附加的稳定性。采用这种方式，迫使可逆的二烯加合物复原为共轭二烯和烯属不饱和酸，这是因为用气体物流不断地脱除共轭二烯将会使平衡向逆向移动。然后可以使在汽提中得到的含有一氧化碳和共轭二烯的气体物流有利地返回至步骤(a)。

替代地，可逆的加合物优选在蒸馏操作中从反应混合物中脱除。然后使脱除而得到的通常还包含一些烯属不饱和酸和副产品的酯混合物直接循环回步骤(a)，或者在合适催化剂存在下在单独的转化步骤中转化为共轭二烯和烯属不饱和化合物。当处于该方法的这一点时，也可以优选地脱除其它不希望的副产品，如在 1,3-丁二烯情况下的乙烯基环己烯。

对于单独的转化步骤来说，在使得到的共轭二烯与不饱和酸循环回方法之前，使可逆的二烯加合物与合适的催化剂接触。可以应用适用于该转化的任何催化剂如非均相或均相钯催化剂。合适的钯催化剂的例子为针对步骤(a)和(b)描述的催化剂体系。可逆二烯加合物的沸点通常低于不饱和酸产品的沸点。

本发明的方法允许共轭二烯与一氧化碳和共反应物发生反应。共轭二烯反应物含有至少 4 个碳原子。二烯优选具有 4-20 个碳原子，更优选为 4-14 个碳原子。但是，在不同的优选实施方案中，该方法也可以应用于在其分子结构例如在聚合物如合成橡胶的链中含有共轭双键的分子。共轭二烯可以为取代的或未取代的共轭二烯。共轭二烯优选为未取代的二烯。有用的共轭二烯的例子为 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、共轭戊二烯、共轭己二烯、环戊二烯和环己二烯，所有这些物质都可以被取代。工业上特别有兴趣的是 1,3-丁二烯和 2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)；从与己二酸的工业相关性来看，最优选为 1,3-丁二烯。

在步骤(b)中，用一氧化碳再次对步骤(a)或任选的步骤(a1)得到

的混合物充压，并作为反应剂加入附加的水，用来羰基化在步骤(a)中形成的不饱和酸产品为二羧酸产品。

当羰基化 1,3-丁二烯时，步骤(b)产生己二酸产品并且达到高的纯度。己二酸在环境条件下是高度结晶的固体。当该方法在作为溶剂的戊烯酸中实施时，己二酸可能从一定的浓度和温度开始从反应混合物中结晶出来。如果对步骤(b)来说不希望在反应器中出现自发的结晶，则优选地只允许步骤(b)进行到液体反应介质包含在反应温度下在液体反应介质中己二酸和/或任何副产品的饱和溶液。

用于步骤(a)和(b)的合适钼源包括钼金属及其络合物和化合物如钼盐；和钼络合物如与一氧化碳或乙酰基丙酮化物的钼络合物、或与固体材料如离子交换剂组合的钼。优选应用钼与羧酸的盐，合适的羧酸含有高达 12 个碳原子，如乙酸、丙酸和丁酸的盐。一种非常合适的源为乙酸钼(II)。

可与钼形成活性羰基化催化剂的任何双齿二膦均可以在本方法中应用。优选应用通式为  $R^1R^2P-R-PR^3R^4$  的双齿二膦配体，其中配体 R 表示二价有机桥联基团，和  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  每一个均表示通过叔碳原子与磷原子相连的有机基团，这是由于发现采用这种催化剂在两个反应步骤中均具有较高的活性。仍更优选地，R 表示被一个或多个亚烷基取代的芳族双齿桥联基团，且其中膦基  $R^1R^2P$ -和  $-PR^3R^4$  与芳基或亚烷基相连，这是由于观察到这些配体具有高的稳定性。最优选以一定的方式选择  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$ ，从而使膦基  $PR^1R^2$  与膦基  $PR^3R^4$  不同。非常合适的配体为 1,2-双(二叔丁基膦基甲基)苯。每摩尔钼原子的双齿二膦摩尔数的比率优选为 0.5-50；更优选为 0.8-10，仍更优选为 0.9-5，仍更优选为 0.95-3，再次更优选为 1-2，和仍最优选它是化学计量的。当氧存在时，配体对钼的量比化学计量量稍高些是有利的。

阴离子源优选为酸，更优选为羧酸，这些酸可优选地用作催化剂组分以及反应溶剂。再次更优选阴离子源为  $pK_a$  高于 2.0 (在 18℃ 下在水溶液中测量) 的酸，和仍更优选为  $pK_a$  高于 3.0 的酸，和仍更优选为  $pK_a$  高于 3.6 的酸。优选酸的例子包括羧酸如乙酸、丙酸、丁酸、戊

酸、戊烯酸和壬酸，后三者因为其具有较低的极性而是非常优选的，和发现高的  $pK_a$  增加了催化剂体系的反应性。当共轭二烯为 1,3-丁二烯时，2-、3-和/或 4-戊烯酸是特别优选的，因为发现其不仅形成高活性的催化剂体系，而且对所有反应组分来说其是良好的溶剂。

阴离子源与钪的摩尔比率不是很关键。但是由于催化剂体系具有更强的活性，其合适地为 2:1 至  $10^3$ :1，和更优选为  $10^2$ :1 至 10:1，仍更优选为  $10^6$ :1 至  $10^2$ :1，和最优选为  $10^5$ :1 至  $10^3$ :1。非常方便地，与反应所需产品对应的酸可以在催化剂中被用作阴离子源。本方法可以任选在附加溶剂存在下来实施，但是优选中间体酸产品同时用作阴离子源和用作反应溶剂。通常每摩尔共轭二烯应用  $10^{-8}$  至  $10^{-1}$ 、优选  $10^{-7}$  至  $10^{-2}$  摩尔钪原子，优选为每摩尔共轭二烯  $10^{-5}$  至  $10^{-2}$  摩尔原子的量。当为 1,3-丁二烯时，如果以液体反应介质的总量来计算，选择催化剂的量低于 20 ppm，则副反应（特别是共轭二烯的狄尔斯-阿德尔反应）将会变得更明显。在 1,3-丁二烯的情况下，所形成的副产品包括 4-乙基环己烯（还称作 VCH，是两个 1,3-丁二烯分子的加合物）和最明显的 2-乙基环己烯羧酸（还称作 ECCA，其是 1,3-丁二烯和 2-戊烯酸的狄尔斯-阿德尔加合物）。当 2-戊烯酸也用作溶剂时，有利于形成 ECCA。当应用 20 ppm 的钪催化剂时，发现基于总产品 ECCA 以高达 3wt% 的量形成。催化剂浓度增加至 200 ppm 时，预期 ECCA 减少至 0.3wt%，而当催化剂浓度增加至 1000 ppm 时，预期 ECCA 减少至 0.06wt%。

因此在步骤 (a) 和 (b) 中，1,3-丁二烯作为共轭二烯的羧基化优选在至少 20 ppm 催化剂存在下实施，更优选在 100 ppm 催化剂存在下实施，和最优选在至少 500 ppm 催化剂存在下实施。虽然这需要应用大量的钪，但是催化剂可以有利地从步骤 (a) 或 (b) 循环回步骤 (a) 或步骤 (b) 的反应。

上述的合适催化剂体系的例子是在 EP-A-1282629、EP-A-1163202、W02004/103948 和/或 W02004/103942 中公开的那些。但是，最优选地，反应在烯属不饱和酸产品和/或饱和二羧酸产品中实施，只要混合物在反应条件下保持为液态即可。

本发明的步骤(a)和(b)中的羰基化反应在中等的温度和压力下实施。合适的反应温度为 0-250℃, 更优选为 50-200℃, 仍更优选为 80-150℃。

反应压力通常至少为大气压。合适的压力范围为 0.1-25 MPa (1-250 bar), 优选为 0.5-15 MPa (5-150 bar), 再次更优选为 0.5-9.5 MPa (5-95 bar), 因为这样可以应用标准设备。一氧化碳分压范围为 1-9 MPa (10-90 bar) 是优选的, 5-9 MPa 的上部范围更为优选。另外较高的压力需要配备特殊的设备, 虽然发现由于对于一氧化碳压力来说为一级反应而使得在较高压力下反应会更为迅速。

在本发明的方法中, 一氧化碳可以以纯态应用或用惰性气体如氮气、二氧化碳或稀有气体如氦气或共反应气体如氨气稀释而应用。

工艺步骤(a)-(b)优选以连续操作模式进行实施。本方法的步骤(a)和(b)合适地在适合于气液反应的单个反应器或其串级形式中实施, 该反应器如恒定流量的搅拌釜反应器, 或者在泡罩塔类反应器如 Wolf-Dieter Deckwer, Wiley, 1992 在 "Bubble Column Reactors" 中描述的反应器中实施。泡罩塔反应器是一种传质和反应设备, 其中使一种或多种气体与液相本身或其中溶解或悬浮的组分接触和反应。优选采用带有强制循环的反应器, 其通常被称为 "喷射反应器", 或者如果使反应介质循环回反应器, 其被称为 "喷射环流反应器"。这种反应器例如在 US-A-5159092 和 JP-A-11269110 中进行了描述, 其采用液态反应介质的液体射流作为气体分布和循环的措施。

可以应用多种方法从反应混合物中分离出二羧酸。优选通过在反应混合物中使二羧酸结晶和与含催化剂的剩余反应混合物分离二羧酸晶体而使二羧酸从反应混合物中分离出来。已经发现仅通过少数几个结晶步骤就可以得到高纯度的二羧酸晶体, 从而成为使催化剂和未反应烯属不饱和酸中间体与产品分离的有效方法。因此, 本方法还优选包括另一个纯化二羧酸的工艺步骤。本方法还优选包括步骤(i)转化二羧酸为其二酰氯和步骤(ii)使二羧酸二酰氯与二胺化合物反应以得到交替的共低聚物或共聚物。

通过如下非限定实施例对本发明进行描述:

#### 实施例 1-由丁二烯制备戊烯酸的半连续反应

向一个 1.2 升的机械搅拌高压釜中加入 130 g 戊烯酸、1.55g 水和 10 g 十四碳烷。在 3.0 MPa 下用 CO 吹扫高压釜三次。然后用 CO 使高压釜充压至 5.0 MPa, 并向反应器中加入 5 g 的丁二烯。然后注入作为催化剂组分的在 10g 戊烯酸中溶解的 0.1 mmol 乙酸钼和 0.3 mmol 1,2-双(二叔丁基膦基甲基)苯的溶液。注射器用另外 10 g 戊烯酸冲洗。

然后在搅拌条件下以 60 mmol/h 的流量向反应器中连续加入丁二烯和水, 同时将反应器在 30 分钟内加热至 140℃。当该温度达到时, 将压力调节至 8.0 MPa, 和使反应器在这些条件下保持 45 小时, 按规定的间隔取样。在该反应期间, 水的浓度保持为反应器介质的约 1% w/w。45 小时后, 停止丁二烯进料。

冷却和释放压力后, 用 GLC 分析高压釜的内容物。计算得到反应的转化数(TON)为 16,000 mol 戊烯酸/mol 催化剂。

#### 对比例 1-由丁二烯制备戊烯酸的半连续反应

重复实施例 1, 但向反应器加入 5.19 g 水而不是 1.55 g, 并且随后使水的浓度保持为反应器介质的约 3% w/w。确定反应的 TON 为 8,000 mol 戊烯酸/mol 催化剂。

#### 实施例 2-原位转化丁二烯和戊烯酸的酯的半连续反应

向一个 1.2 升的机械搅拌高压釜中加入 165 g 戊烯酸、30g 己二酸和 3.8 g 十四碳烷。在 3.0 MPa 下用一氧化碳吹扫高压釜三次。然后用一氧化碳使高压釜充压至 1.0 MPa, 并加入 25 g 丁二烯。然后向反应器中注入催化剂体系: 在 10g 戊烯酸中溶解的 0.5 mmol 乙酸钼和 1.0 mmol 1,2-双(二叔丁基膦基甲基)苯的溶液。注射器用另外 10 g 戊烯酸冲洗。然后以 125 mmol/h 的流量向反应器中连续加入丁二烯, 同时使反应器在 30 分钟内加热至 105℃。当达到该温度时, 将压力调节至 8.0 MPa。使反应器在这些条件下在搅拌下保持 15 小时, 并且按规定的间隔取样。一旦确定 1150 mol 酯/mol 催化剂的 TON, 则停止

丁二烯进料，并释放压力。然后在大气压力下使一氧化碳鼓泡通过反应器约 5 小时，并且按规定的时间间隔取样。冷却后，如果取样的话，用气液色谱 (GLC) 分析反应后高压釜的内容物。发现戊烯酸和丁二烯的酯已经在转化率 (TOF) 为约 80 mol 酯/mol 钌/小时下转化为丁二烯和戊烯酸。在上述实施例 1 所描述的条件下使所得到的混合物进行进一步的羧基化，所述条件即反应器温度为 105℃，且一氧化碳压力调节至 8.0 MPa，但保持水浓度为 7% (w/w)。从丁二烯开始，以总计约 95% 的选择性获得己二酸。

实施例清楚地表明，通过在第一反应步骤中保持低的水浓度而在第二步中保持较高的水浓度的组合，可以以高纯度和高的总转化率获得己二酸，这使得本发明方法适合于连续的工业过程。